

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月25日

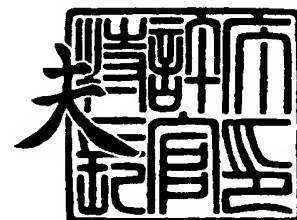
出願番号  
Application Number: 特願2003-082369  
[ST. 10/C]: [JP 2003-082369]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社


2004年 2月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011472

 【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0215

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小野 三千夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 割石 幸司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9907443



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

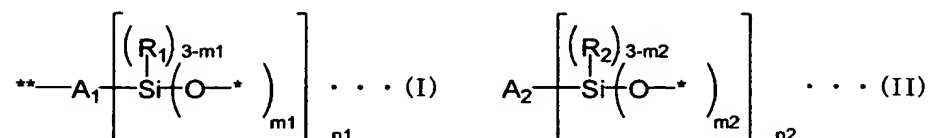
【発明の名称】 有機－無機ハイブリッド型プロトン交換膜及び燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メソゲンを含む有機分子鎖及びプロトン供与性基を含む基が、ケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに共有結合した構造を有し、前記有機分子鎖の少なくとも一部が配向してなる集合体を含むことを特徴とするプロトン交換膜。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のプロトン交換膜において、下記一般式 (I) 及び／又は (II)：

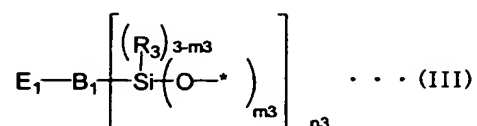
【化 1】



(一般式 (I) 及び (II) 中、 $\text{A}_1$  及び  $\text{A}_2$  はそれぞれメソゲンを含む有機原子団を表し、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  はそれぞれアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $m_1$  及び  $m_2$  はそれぞれ 1 ～ 3 の整数を表し、 $n_1$  及び  $n_2$  はそれぞれ 1 ～ 4 の整数を表し、\* はケイ素原子に結合する位置を表し、\*\* は有機高分子鎖に結合する位置を表す。) で表される部分構造を含むことを特徴とするプロトン交換膜。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のプロトン交換膜において、下記一般式 (III)：

【化 2】

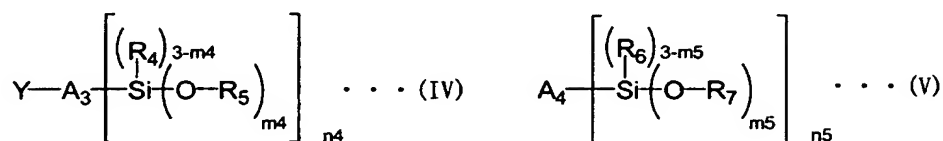


(一般式 (III) 中、 $\text{B}_1$  は脂肪族基及び／又は芳香族基を含む連結基を表し、 $\text{R}_3$  はアルキル基又はアリール基を表し、 $\text{E}_1$  はプロトン供与性基を表し、 $m_3$  は 1 ～ 3 の整数を表し、 $n_3$  は 1 ～ 4 の整数を表し、\* はケイ素原子に結合する位置を表す)

。)で表される構造により前記プロトン供与性基が前記ケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに結合していることを特徴とするプロトン交換膜。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のプロトン交換膜において、下記一般式(IV)及び／又は(V)：

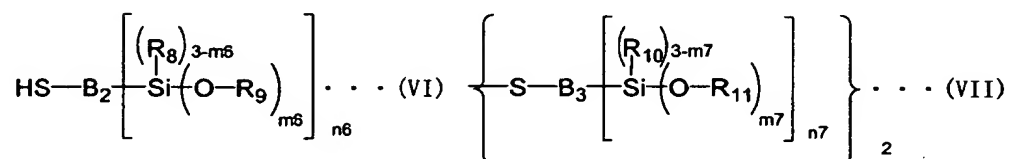
【化 3】



(一般式(IV)及び(V)中、 $A_3$ 及び $A_4$ はそれぞれメソゲンを含む有機原子団を表し、 $R_4$ 及び $R_6$ はそれぞれアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $R_5$ 及び $R_7$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 $Y$ は重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる重合性基を表し、 $m_4$ 及び $m_5$ はそれぞれ 1～3 の整数を表し、 $n_4$ 及び $n_5$ はそれぞれ 1～4 の整数を表し、 $m_4$ 又は $m_5$ が 2 以上のとき $R_5$ 又は $R_7$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により得られることを特徴とするプロトン交換膜。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のプロトン交換膜において、下記一般式(VI)及び／又は(VII)：

【化 4】



(一般式(VI)及び(VII)中、 $B_2$ 及び $B_3$ はそれぞれ脂肪族基及び／又は芳香族基を含む連結基を表し、 $R_8$ 及び $R_{10}$ はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、 $m_6$ 及び $m_7$ はそれぞれ 1～3 の整数を表し、 $n_6$ 及び $n_7$ はそれぞれ 1～4 の整数を表し、 $R_9$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 $m_6$ 又は $m_7$ が 2 以上のとき $R_9$ 又は $R_{11}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい)で表

される有機ケイ素化合物を含む溶液を酸化処理して得られるスルホン酸ゾルを用いたことを特徴とするプロトン交換膜。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のプロトン交換膜を用いたことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギーデバイスや電気化学センサーに利用される有機－無機ハイブリッド型プロトン交換膜及びそれを用いた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、固体高分子型燃料電池は地球環境にやさしいクリーンな発電装置として、家庭用電源、車載用電源等への実用化が期待されている。これらの固体高分子型燃料電池では、水素と酸素を燃料として使用するものが主流となっている。また、最近では、燃料として水素の代わりにメタノールを用いる直接メタノール型燃料電池 (DMFC) が提案され、リチウム 2 次電池に代わる携帯機器用高容量電池として期待され、活発に研究されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池用電解質膜 (プロトン交換膜) の重要な機能は、正極触媒電極に供給される燃料 (水素、メタノール水溶液等) と負極に供給される酸化剤ガス (酸素等) を物理的に絶縁すること、正極と負極を電氣的に絶縁すること、及び正極上で生じるプロトンを負極に伝達することである。これらの機能を満たすためには、ある程度の機械的強度と高いプロトン伝導性が要求される。

【0004】

固体高分子型燃料電池電解質膜には、一般にナフィオン (登録商標) に代表されるスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体を用いられている。これらの電解質膜はイオン伝導度に優れ、機械的強度も比較的高いものであるが、以下のような改善すべき点がある。すなわち、これらの電解質膜では膜に含まれる水とスルホン酸基により生成したクラスターチャンネルの中で水を介してプロトンが

伝導するため、イオン伝導度が電池使用環境の湿度による膜含水率に大きく依存する。固体高分子型燃料電池は、COによる触媒電極の被毒低減と触媒電極の高活性化の観点から、100～150℃の温度領域で作動させるのが好ましい。しかし、このような中温度領域では電解質膜の含水率の低下とともにイオン伝導度が低下するため、期待した電池特性が得られないことが問題となっている。また、電解質膜の軟化点が120℃付近にあり、この温度域で作動させた場合には電解質膜の機械的強度も問題となる。一方、これらの電解質膜をDMFCに用いた場合には以下のような問題が生じる。すなわち、本質的に含水し易いこれらの膜は、燃料のメタノールに対するバリア性が低いため、正極に供給したメタノールが電解質膜を透過し負極に到達してしまう。これが原因となり電池出力が低下する、いわゆるメタノールクロスオーバー現象が大きな問題となっており、DMFC実用化のための解決すべき重要な課題の一つとなっている。

#### 【0005】

このような状況下、ナフィオン（登録商標）に代わるプロトン伝導材料を開発する機運が高まり、幾つかの有望な電解質材料が提案されている。例えば、無機プロトン伝導材料としてはプロトン伝導性ガラスが開示されている（例えば、特許文献1～4、非特許文献1～2参照。）。これらは、テトラアルコキシシランを酸の存在下、ゾルーゲル法により重合して得られるものであり、高温域での湿度依存性が小さいことが知られている。しかし、柔軟性が無く、極めて脆い材料であるため、大面積の膜を作製するのが困難であり、燃料電池用電解質としては適当でない。

#### 【0006】

そこで、無機材料の特性を活かしながら製膜を容易にするための方策として、一つには高分子材料と複合化したナノコンポジット材料が提案されている。例えば、スルホン酸基を側鎖に有する高分子化合物と、ケイ素酸化物及びプロトン酸との複合化によりプロトン交換膜を作製する方法が開示されている（例えば、特許文献5～7参照。）。他には有機ケイ素化合物を前駆体とし、プロトン酸存在下のゾルーゲル反応により生成する有機－無機ナノハイブリッド型のプロトン伝導材料が提案されている（例えば、特許文献8及び非特許文献3参照。）。これ

らの有機-無機コンポジット及びハイブリッド型プロトン伝導材料は、ケイ酸とプロトン酸からなりプロトン伝導部位である無機成分と材料に柔軟性を付与する有機成分とにより構成されるが、膜のプロトン伝導度を高めるために無機成分を増やすと膜の機械的強度が低下し、柔軟性を得るために有機成分を増やすとプロトン伝導度が低下するため、2つの特性を満足する材料を得ることが困難である。また、DMFC用途として重要な特性であるメタノール透過性に関しては、十分な記載がない。

**【 0 0 0 7 】**

特開2000-272932号公報

**【特許文献 2】**

特開2000-256007号公報

**【特許文献 3】**

特開2000-357524号公報

**【特許文献 4】**

特開2001-93543号公報

**【特許文献 5】**

特開平10-69817号公報

**【特許文献 6】**

特開平11-203936号公報

**【特許文献 7】**

特開2001-307752号公報

**【特許文献 8】**

特許第3103888号公報

**【非特許文献 1】**

「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー B (Journal of Physical Chemistry B)」, 1999年, 第103巻, p.9468

**【非特許文献 2】**

「フィジカル・レビュー B (Physical Review B)」, 1997年, 第55巻, p.12108



## 【非特許文献 3】

「エレクトロキミカ アクタ (Electrochimica Acta)」, 1998年, 第43巻, 第10-11号, p.1301

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、DMFC用として好適なメタノール透過性の低いプロトン交換膜及びそれを用いた燃料電池を提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、メソゲン構造により自己組織化力を付与した有機ケイ素化合物からなるゾルーゲル反応前駆体と、プロトン供与性基を有するゾルーゲル反応前駆体を複合化することにより、メソゲンを含む有機分子鎖とプロトン伝導経路となるプロトン供与性基が結合したケイ素－酸素マトリックス部がナノサイズで相分離し、好ましくは有機分子鎖が膜面に対して水平に配向することにより、プロトン伝導経路が膜面を横切る方向で形成された有機－無機ナノハイブリッド材料が構築できることを発見し、本発明に想到した。すなわち、一般式(IV)及び／又は(V)で表される有機ケイ素化合物と一般式(VI)又は(VII)で表される有機ケイ素化合物を含む溶液を酸化処理して得られるスルホン酸ゾルを組み合わせたゾルーゲル反応により得られる有機－無機ハイブリッド型プロトン交換膜は、有機分子鎖が配向してなる集合体を形成することが偏光顕微鏡観察により判明した。この場合、プロトン伝導経路となるプロトン供与性基が結合したケイ素－酸素ネットワークは、必然的に有機分子集合体の配向方向と直交する方向に形成される。従って、有機分子鎖の配向方向を膜面に対して水平方向に制御することにより、膜を横断するプロトン伝導経路が構築できる。

## 【0010】

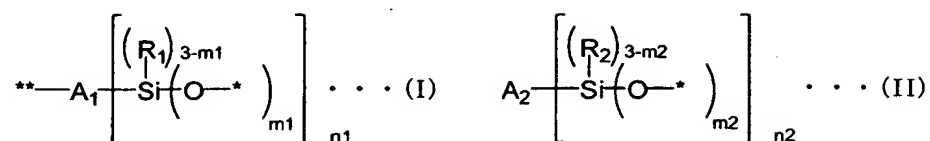
本発明の目的は下記の構成により達成することができる。

(1) メソゲンを含む有機分子鎖及びプロトン供与性基を含む基が、ケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに共有結合した構造を有し、前記有機分子鎖の少なくとも一部が配向してなる集合体を含有することを特徴とするプロトン交換膜。

## 【0011】

(2) 下記一般式(I)及び／又は(II)：

## 【化5】



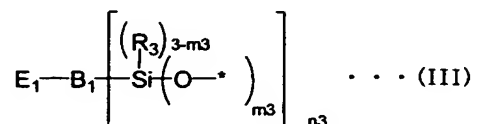
## 【0012】

(一般式(I)及び(II)中、 $\text{A}_1$ 及び $\text{A}_2$ はそれぞれメソゲンを含む有機原子団を表し、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はそれぞれアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $m_1$ 及び $m_2$ はそれぞれ1～3の整数を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ1～4の整数を表し、\*はケイ素原子に結合する位置を表し、\*\*は有機高分子鎖に結合する位置を表す。)で表される部分構造を含むことを特徴とする(1)に記載のプロトン交換膜。

## 【0013】

(3) 下記一般式(III)：

## 【化6】



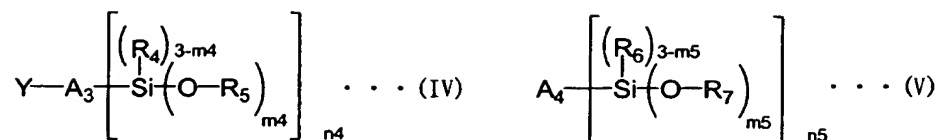
## 【0014】

(一般式(III)中、 $\text{B}_1$ は脂肪族基及び／又は芳香族基を含む連結基を表し、 $\text{R}_3$ はアルキル基又はアリール基を表し、 $\text{E}_1$ はプロトン供与性基を表し、 $m_3$ は1～3の整数を表し、 $n_3$ は1～4の整数を表し、\*はケイ素原子に結合する位置を表す。)で表される構造により前記プロトン供与性基が前記ケイ素酸素3次元架橋マトリックスに結合していることを特徴とする(1)又は(2)に記載のプロトン交換膜。

## 【0015】

(4) 下記一般式(IV)及び／又は(V)：

## 【化7】



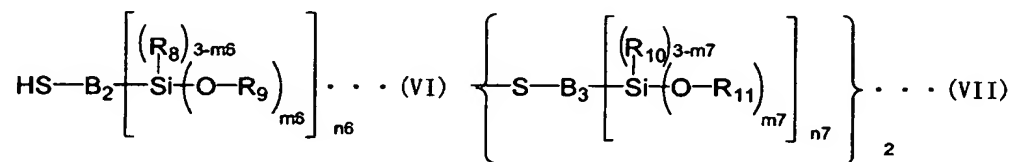
## 【0016】

(一般式(IV)及び(V)中、 $A_3$ 及び $A_4$ はそれぞれメソゲンを含む有機原子団を表し、 $R_4$ 及び $R_6$ はそれぞれアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $R_5$ 及び $R_7$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 $Y$ は重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる重合性基を表し、 $m_4$ 及び $m_5$ はそれぞれ1～3の整数を表し、 $n_4$ 及び $n_5$ はそれぞれ1～4の整数を表し、 $m_4$ 又は $m_5$ が2以上のとき $R_5$ 又は $R_7$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)で表される有機ケイ素化合物を前駆体としたゾルーゲル反応により得られることを特徴とする(1)～(3)に記載のプロトン交換膜。

## 【0017】

(5) 下記一般式(VI)及び／又は(VII)：

## 【化8】



## 【0018】

(一般式(VI)及び(VII)中、 $B_2$ 及び $B_3$ はそれぞれ脂肪族基及び／又は芳香族基を含む連結基を表し、 $R_8$ 及び $R_{10}$ はそれぞれアルキル基又はアリール基を表し、 $m_6$ 及び $m_7$ はそれぞれ1～3の整数を表し、 $n_6$ 及び $n_7$ はそれぞれ1～4の整数を表し、 $R_9$ 及び $R_{11}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 $m_6$ 又は $m_7$ が2以上のとき $R_9$ 又は $R_{11}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい)で表される有機ケイ素化合物を含む溶液を酸化処理して得られるスルホン酸ゾルを用いたことを特徴とする(1)～(4)に記載のプロトン交換膜。

(6) (1)～(5)に記載のプロトン交換膜を用いたことを特徴とする燃料電池。

【0019】

【発明の実施の形態】

[1] メソゲン含有有機ケイ素化合物及びスルホン酸基含有前駆体

本発明のプロトン交換膜は、メソゲンを含む有機分子鎖及びプロトン供与性基を含む基がケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに共有結合した構造を有する。プロトン交換膜中に含まれる一般式(I)及び(II)で表される部分構造は、それぞれ一般式 (IV) 及び(V)で表されるメソゲンを含む有機ケイ素化合物のゾルーゲル反応により形成することができる。以下これらの有機ケイ素化合物の構造及び一般式(III)で表される部分構造を形成するための前駆体について詳しく説明する。

【0020】

[1-1] メソゲン含有有機ケイ素化合物

一般式(IV)及び(V)で表される有機ケイ素化合物において、 $R_4$ 及び $R_6$ はアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $R_5$ 及び $R_7$ は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表す。 $R_4 \sim R_7$ で表されるアルキル基の好ましい例としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基（例えば炭素数 1～20 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -デシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等）が挙げられ、 $R_4 \sim R_7$ で表されるアリール基の好ましい例としては、炭素数 6～20 の置換又は無置換のフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、 $R_4$ 及び $R_6$ で表されるヘテロ環基の好ましい例としては、置換又は無置換のヘテロ 6 員環（ピリジル、モルホリノ基等）、置換又は無置換のヘテロ 5 員環（フリル、チオフェン基等）等が挙げられる。また、 $R_5$ 及び $R_7$ で表されるシリル基の好ましい例としては、炭素数 1～10 のアルキル基から選ばれた 3 つのアルキル基で置換されたシリル基（トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等）、又はポリシロキサン基（ $-(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$  ( $n=10 \sim 100$ ) 等）が挙げられる。

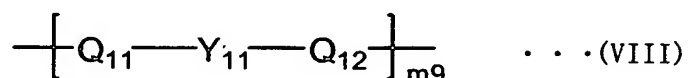
【0021】

$A_3$ 及び $A_4$ は、メソゲンを含む有機原子団であり、メソゲン基の好ましい例とし

ては、Dietrich Demus 及び Horst Zschkeによる「Flussige Kristalle in Tabellen II」, 1984年, p.7-18に記載されているものが挙げられる。中でも、下記一般式(VIII)で表されるものが好ましい。

【0022】

【化9】



【0023】

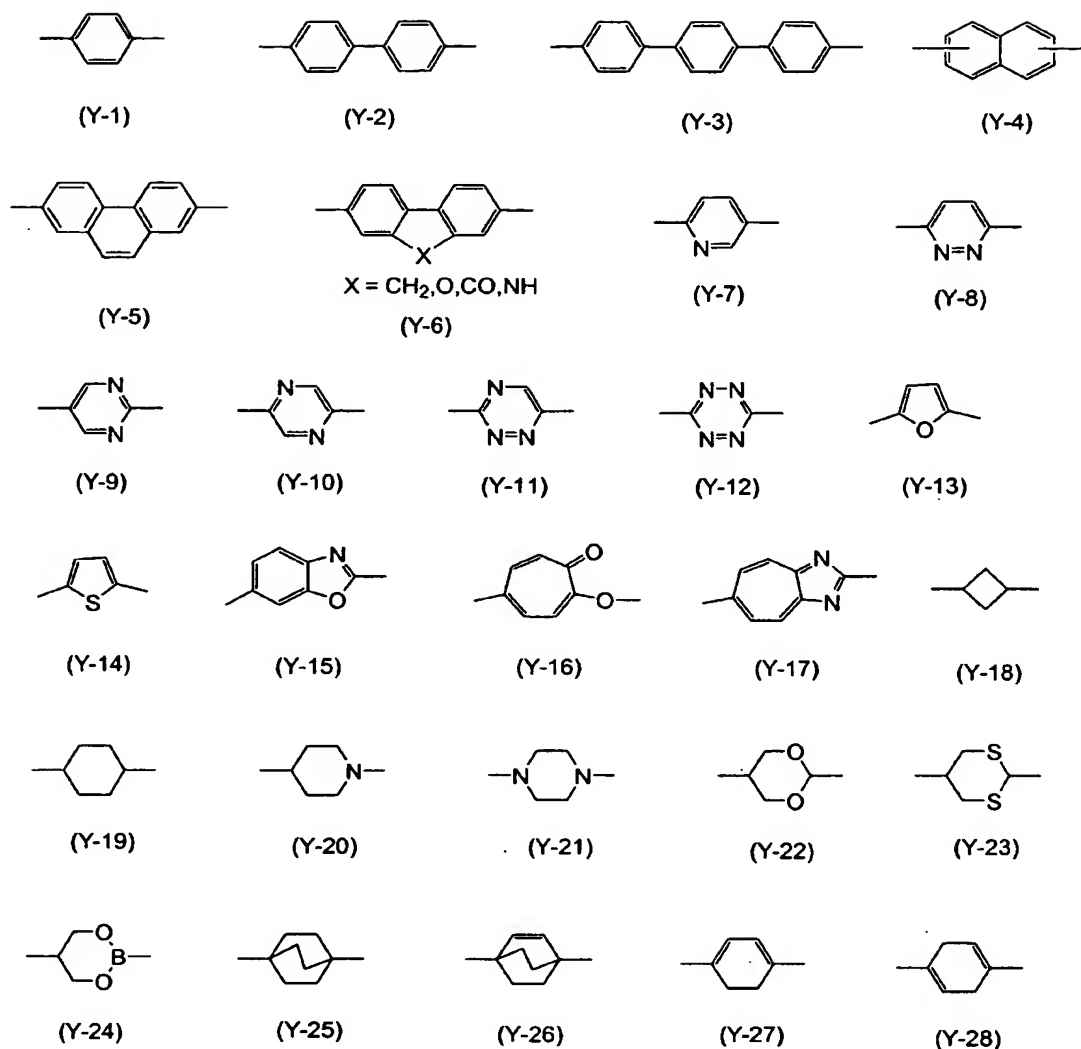
一般式(VIII)中、 $\text{Q}_{11}$ 及び $\text{Q}_{12}$ は2価の連結基又は単結合を表す。2価の連結基としては、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{1\sim3}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_{1\sim3}-$ 、これらの組合せ等が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、これらの組合せ等がより好ましい。これらの2価の連結基は水素原子が他の置換基で置換された基であってもよい。 $\text{Q}_{11}$ 及び $\text{Q}_{12}$ は単結合であるのが特に好ましい。

【0024】

$\text{Y}_{11}$ は2価の4～7員環の置換基、又はそれらから構成される縮合環の置換基を表し、 $m_9$ は1～3の整数を表す。 $\text{Y}_{11}$ は好ましくは6員環の芳香族基、4～6員環の飽和又は不飽和脂肪族基、5又は6員環の複素環基、又はそれらの縮合環である。 $\text{Y}_{11}$ の好ましい具体例としては、以下に示す(Y-1)～(Y-28)で表される置換基、及びこれらの組合せが挙げられる。これらの置換基の中でより好ましくは(Y-1)、(Y-2)、(Y-18)、(Y-19)、(Y-21)及び(Y-22)であり、さらに好ましくは(Y-1)、(Y-2)及び(Y-21)である。

【0025】

## 【化10】



## 【0026】

有機ケイ素化合物は、分子の配向性を高めるために、メソゲンとともに炭素数5以上のアルキル基又はアルキレン基を含むのが好ましい。アルキル基又はアルキレン基の炭素数は5～25が好ましく、6～18がより好ましい。有機ケイ素化合物に含まれるアルキル基又はアルキレン基は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては以下の基が挙げられる。

## 【0027】

## 1. アルキル基

アルキル基は置換基を有していてもよく、より好ましくは炭素数1～24、さら

に好ましくは炭素数 1～10 のアルキル基であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、i-プロピル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシルメチル基、オクチルシクロヘキシル基等である。

【0028】

## 2. アリール基

アリール基は置換基を有していても縮環していてもよく、より好ましくは炭素数 6～24 のアリール基であり、例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-シアノフェニル基、2-クロロフェニル基、2-ナフチル基等である。

【0029】

## 3. 複素環基

複素環基は置換基を有していても縮環していてもよく、含窒素複素環基のときは環中の窒素が 4 級化していてもよい。より好ましくは炭素数 2～24 の複素環基であり、例えば 4-ピリジル基、2-ピリジル基、1-オクチルピリジニウム-4-イル基、2-ピリミジル基、2-イミダゾリル基、2-チアゾリル基等である。

【0030】

## 4. アルコキシ基

より好ましくは炭素数 1～24 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシペンタ(エチルオキシ)基、アクリロイルオキシエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基等である。

【0031】

## 5. アシルオキシ基

より好ましくは炭素数 1～24 のアシルオキシ基であり、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等である。

【0032】

## 6. アルコキシカルボニル基

より好ましくは炭素数 2～24 のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等である。

【0033】

7. シアノ基
8. フルオロ基
9. アルコキシカルボニル基
10. シアノ基

【0034】

Y は、炭素-炭素又は炭素-酸素結合を形成し重合体を生成しうる重合性基であり、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エチニル基、アルキレンオキシド基（エチレンオキシド基、トリメチレンオキシド基等）等が挙げられる。中でもアクリロイル基、メタクリロイル基、エチレンオキシド基、トリメチレンオキシド基等が好ましい。

【0035】

一般式 (IV) 及び (V) 中、シリル基  $(-\text{Si}(\text{OR}_5)_{m4}(\text{R}_4)_{3-m4})$ 、又は  $-\text{Si}(\text{OR}_7)_{m5}(\text{R}_6)_{3-m5}$  は、有機原子団  $\text{A}_3$  又は  $\text{A}_4$  を構成するメソゲン基、アルキル基又はアルケニル基に直接結合するか、連結基を介して結合する。連結基は炭素数 1～15 のアルキレン基であるか、それらのアルキレン基とメソゲンの連結基  $\text{Q}_{11}$ 、 $\text{Q}_{12}$  との組合せであるのが好ましい。シリル基はアルキレン基に結合しているのが好ましい。

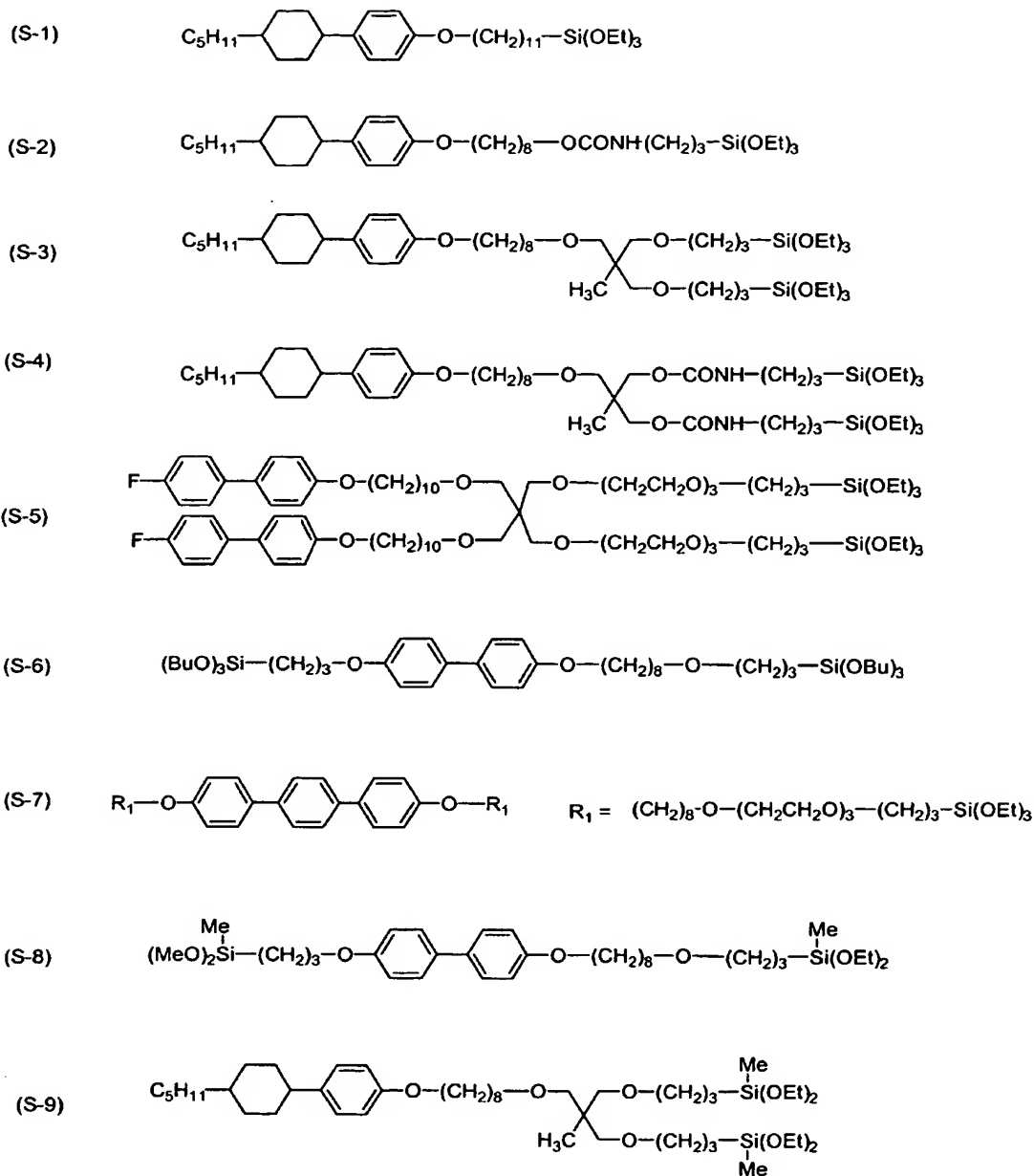
【0036】

$m4$  及び  $m5$  はそれぞれ 3 であるのが好ましく、 $n4$  及び  $n5$  はそれぞれ 1～3 であるのが好ましい。以下に有機ケイ素化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0037】

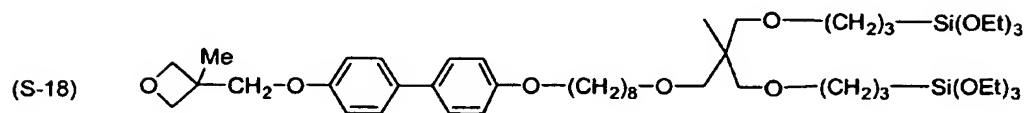
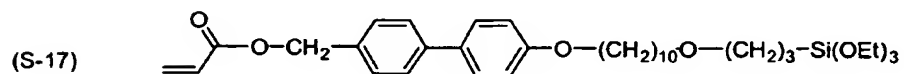
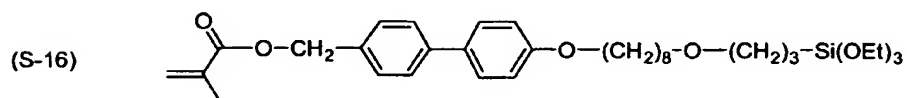
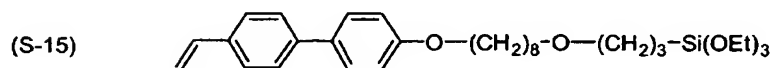
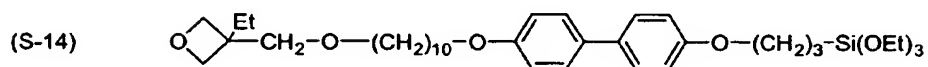
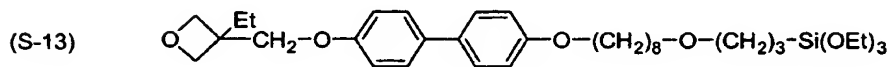
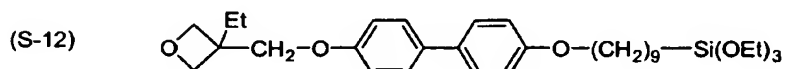
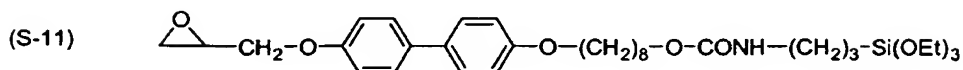
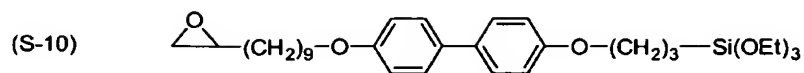


## 【化11】



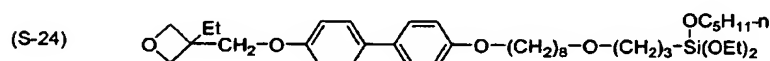
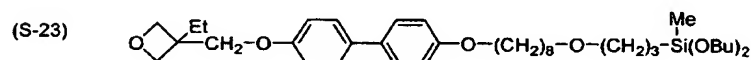
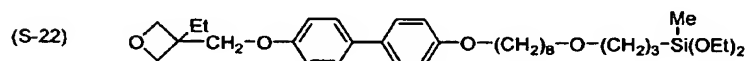
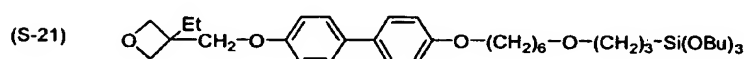
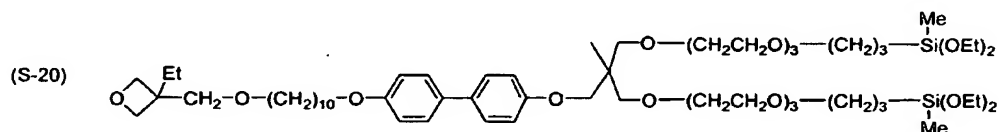
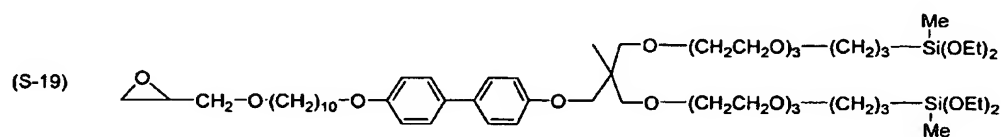
【0038】

【化12】



【0039】

## 【化13】



## 【0040】

一般式(I)及び(II)で表される部分構造において、 $R_1$ 及び $R_2$ で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基は、上記 $R_4$ 及び $R_6$ で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基と同義であり、 $A_1$ 及び $A_2$ で表されるメソゲンを含む有機原子団は、上記 $A_3$ 及び $A_4$ で表されるメソゲンを含む有機原子団と同義である。また、 $m_1$ 及び $m_2$ は上記 $m_4$ 及び $m_5$ と同義であり、 $n_1$ 及び $n_2$ は上記 $n_4$ 及び $n_5$ と同義である。

## 【0041】

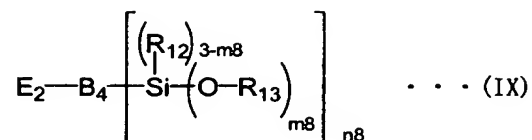
## [1-2] プロトン供与性基含有前駆体

本発明のプロトン交換膜では、好ましくは一般式(III)で表される部分構造によりプロトン供与性基 $E_1$ を含む基がケイ素酸素3次元架橋マトリックスに共有結合する。一般式(III)で表される部分構造は、下記一般式(IX)で表される

ケイ素化合物のゾルーゲル反応により形成することができる。

【0042】

【化14】



【0043】

一般式 (IX) において、プロトン供与性基 $E_2$ は、 $pK_a$  4 以下の酸残基が好ましい。プロトン供与性基 $E_2$ の好ましい例としては、 $-SO_3H$ 、 $-P(O)(OH)$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-COOH$ 等が挙げられ、特に好ましい例としては $pK_a$ の低い $-SO_3H$ 基が挙げられる。  $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $m_8$ 及び $n_8$ は、それぞれ一般式 (IV) における $R_4$ 、 $R_5$ 、 $m_4$ 及び $n_4$ と同義である。連結基 $B_4$ は、脂肪族基及び／又は芳香族基を含む有機原子団で構成され、それらの例としては炭素数 1～12 のアルキレン基、フェニレン基等、これらを組み合わせた基等が挙げられ、これらの連結基の間に一般式 (VIII) 中の $Q_{11}$ で挙げた 2 価の連結基を含んでいてもよい。連結基 $B_4$ はさらに置換基を有していてもよい。

【0044】

一般式 (IX) で表される前駆体は、それ自身の酸で縮合しゲル化し易いため、一般式 (VI) 及び／又は (VII) で表されるスルフィド又はジスルフィド化合物を含む溶液を使用時に酸化処理し、本発明のプロトン交換膜作製のための前駆体ゾルとして用いるのが好ましい。一般式 (VI) 及び (VII) における $B_2$ 及び $B_3$ 、 $R_8$ 及び $R_{10}$ 、 $R_9$ 及び $R_{11}$ 、 $m_6$ 及び $m_7$ 、並びに $n_6$ 及び $n_7$ は、それぞれ一般式 (IX) における $B_4$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $m_8$ 及び $n_8$ と同義である。また、一般式 (III) における $E_1$ 、 $B_1$ 、 $R_3$ 、 $m_3$ 及び $n_3$ は、それぞれ一般式 (IX) における $E_2$ 、 $B_4$ 、 $R_{12}$ 、 $m_8$ 及び $n_8$ と同義である。

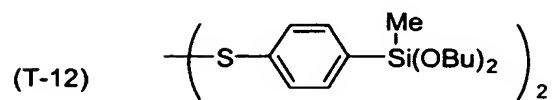
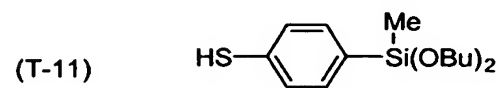
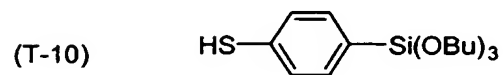
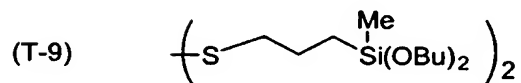
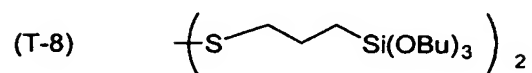
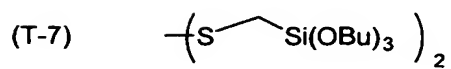
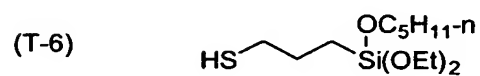
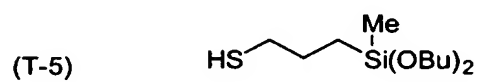
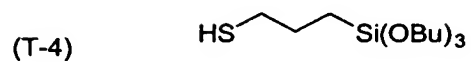
【0045】

一般式 (VI) 及び (VII) の $B_2$ 及び $B_3$ として特に好ましい連結基は、プロピレン基、メチレン基及びフェニレン基であり、少なくとも一つの $R_9$ 及び少なくとも一つの $R_{11}$ が炭素数 4 以上であるのが好ましい。 $m_6$ 及び $m_7$ はそれぞれ 2 又は 3 が

好ましく、n6及びn7はそれぞれ1が好ましい。以下に、一般式(VI)及び(VII)で表される好ましい化合物を例示するが、これらに限定されない。

【0 0 4 6】

## 【化15】



【0047】

## [2] 有機-無機ハイブリッド型プロトン交換膜の作製法

### [2-1] ゾルーゲル法

本発明では、一般にゾルーゲル法と呼ばれる金属アルコキシドの加水分解、縮合、乾燥、（場合によっては焼成）等によって固体を得る方法を用いる。例えば、特許文献1～3、特許文献8及び非特許文献3等に記載されている方法を用いることができる。一般には、縮合のために酸触媒を用いるが、上記[1-1]及び[1-2]で述べた有機ケイ素化合物を前駆体として用いる本発明では、[1-2]で述べた前駆体自身が酸触媒となるため、別途酸を添加しなくてもよい。

#### 【0048】

本発明のプロトン交換膜の典型的な作製方法は、一般式(VI)又は(VII)で表される化合物を任意の溶媒（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）に溶解し、酸化剤として過酸化水素水を添加し、-SH基又は-S-S-を-SO<sub>3</sub>Hに変換する。このようにして得たゾルを、任意の溶媒に溶解した[1-1]に記載の有機ケイ素化合物と混合し、アルコキシシリル基の加水分解と縮重合（以後「ゾルーゲル反応」と呼ぶ）を進行させる。その際必要に応じ加熱してもよい。反応混合液（ゾル）の粘度は徐々に増し、溶媒を留去、乾燥すると固体（ゲル）が得られる。流動性がある段階でゾルを所望の容器に流し込むか、塗布した後、溶媒留去、乾燥することにより膜状の個体を得ることができる。生成するシリカのネットワークをより緻密にするため、必要に応じ乾燥後さらに加熱することも可能である。

#### 【0049】

ゾルーゲル反応に用いる溶媒は、前駆体の有機ケイ素化合物を溶解するものであれば特に制限はないが、好ましくはカーボネート化合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチル-2-オキサゾリジノン、N-メチルピロリドン等）、環状エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、鎖状エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレン

グリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等)、多価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等)、ニトリル化合物(アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等)、エステル類(カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等)、非プロトン極性物質(ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、非極性溶媒(トルエン、キシレン等)、塩素系溶媒(メチレンクロリド、エチレンクロリド等)、水等を用いることができる。中でも、エタノール、イソプロパノール、フッ素置換アルコール等のアルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。また乾燥速度を制御する目的で、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジオキサン等の沸点100℃以上の溶媒を上記溶媒に添加しても良い。全溶媒量は、前駆体化合物1gに対し好ましくは0.1~100gであり、より好ましくは1~10gである。

#### 【0050】

ゾルーゲル反応の進行を速める目的で酸触媒を用いてもよい。酸触媒としては無機又は有機のプロトン酸が好ましい。無機プロトン酸としては、塩酸、硫酸、リン酸類( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、メタリン酸、ヘキサフルオロリン酸等)、硼酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ砷素酸、臭化水素酸、固体酸(タングストリン酸、タングステンペルオキソ錯体等)等が挙げられる。有機プロトン酸としては、リン酸エステル類(例えば炭素数1~30のリン酸エステル類であり、リン酸メチルエステル、リン酸プロピルエステル、リン酸ドデシルエステル、リン酸フェニルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジドデシルエステル等)、亜リン酸エステル類(例えば炭素数1~30の亜リン酸エステル類であり、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸ドデシルエステル、亜リン酸ジエチルエステル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジドデシルエステル等)、スルホン酸類(例えば炭素数1~15のスルホン酸類であり、ベンゼ



ンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸等)、カルボン酸類(例えば炭素数1~15のカルボン酸類であり、酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸、置換安息香酸等)、イミド類(ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、トリフルオロメタンスルホニルトリフルオロアセトアミド等)、ホスホン酸類(例えば炭素数1~30のホスホン酸類であり、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、1,5-ナフタレンビスホスホン酸等)等の低分子化合物、又はナフィオン(登録商標)に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー、側鎖にリン酸基を有するポリ(メタ)アクリレート(特開2001-114834号公報)、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(特開平6-93111号公報)、スルホン化ポリエーテルスルホン(特開平10-45913号公報)、スルホン化ポリスルホン(特開平9-245818号公報)等の耐熱芳香族高分子のスルホン化物等のプロトン酸部位を有する高分子化合物が挙げられる。これらを2種以上併用することも可能である。

#### 【0051】

ゾル-ゲル反応の反応温度は反応速度に関連し、前駆体の反応性と選択した酸の種類及び量に応じて選択することができる。好ましくは-20℃~150℃であり、より好ましくは0℃~80℃であり、さらに好ましくは20℃~60℃である。

#### 【0052】

##### [2-2] 重合性基Yによる重合

重合性基Yが、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エチニル基等の炭素-炭素不飽和結合である場合、大津隆行・木下雅悦共著、「高分子合成の実験法」、化学同人や大津隆行著、「講座重合反応論1ラジカル重合(I)」, 化学同人に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合法を用いることができる。ラジカル重合法として、熱重合開始剤を用いる熱重合法と光重合開始剤を用いる光重合法を使用することができる。熱重合開始剤の好ましい例としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、光重合開始剤の好

ましい例としては、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許2367661号及び同2367670号の各明細書）、アシロインエーテル（米国特許244828号明細書）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書）、多核キノン化合物（米国特許3046127号及び同2951758号の各明細書）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許35493676号明細書）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報及び米国特許4239850号明細書）及びオキサジアゾール化合物（米国特許4212970号明細書）が挙げられる。

#### 【0053】

重合開始剤は、上記[2-1]のゾルーゲル反応前に反応液に添加しても、ゾルーゲル反応後反応液を塗布する直前に添加しても良い。重合開始剤の添加量はモノマー総量に対し好ましくは0.01~20質量%であり、より好ましくは0.1~10質量%である。

#### 【0054】

Yで表される重合性基がエチレンオキシド基、トリメチレンオキシド基等のアルキレンオキシド基の場合、重合触媒としてはプロトン酸（上記[2-1]で挙げたプロトン酸）やルイス酸（好ましくは三フッ化ホウ素（エーテル錯体を含む）、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等）を用いることができる。プロトン酸としてゾルーゲル反応のプロトン酸を用いる場合には、重合性基Yの重合用に特に添加する必要はない。重合触媒を添加する場合には、塗布する直前に反応液に添加するのが好ましい。通常、重合は塗布後に加熱又は光照射により膜中で進行させる。これにより分子の配向状態が固定され、また膜の強度も向上する。

#### 【0055】

##### [2-3] 他のケイ素化合物との併用

材料の膜特性を向上させるため、必要に応じて、上記[1-1]及び[1-2]に記載した2種以上の前駆体を混合して用いてもよい。例えば、一般式(IV)又は(V)で表される前駆体におけるm4又はm5がそれぞれ3と2の化合物を混合するか、一般式(IX)で表される前駆体におけるm8が3と2の化合物を混合するか、あるいはこれらを組み合わせることによってより柔軟な膜を形成することができる。これ

らの前駆体にさらに他のケイ素化合物を添加してもよい。他のケイ素化合物の例としては、下記一般式 (X) で表される有機ケイ素化合物又はそれらをモノマーとするポリマーが挙げられる。

【0056】

【化16】



【0057】

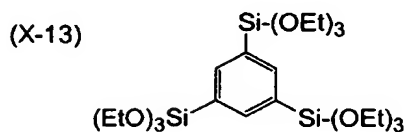
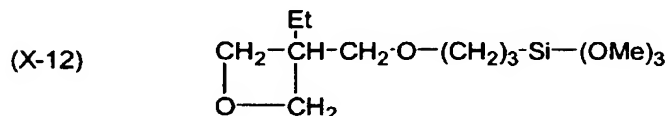
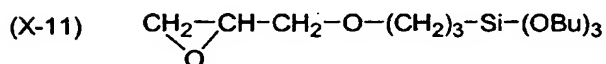
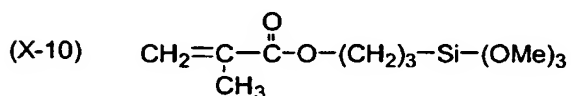
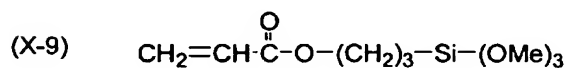
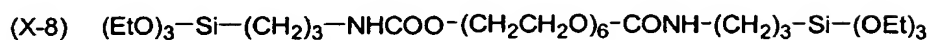
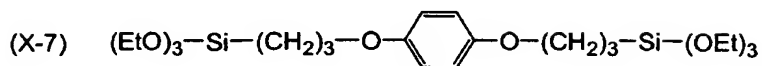
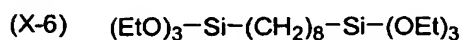
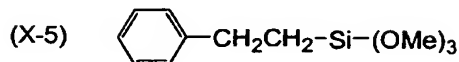
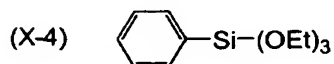
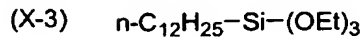
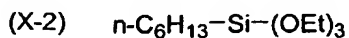
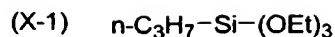
一般式(X)中、 $R_{14}$ は置換又は無置換のアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $R_{15}$ は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 $m10$ は0～4の整数を表し、 $m10$ 又は $4-m10$ が2以上のとき、 $R_{14}$ 又は $R_{15}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 $R_{14}$ 又は $R_{15}$ の置換基により互いに連結し、多量体を形成してもよい。

【0058】

一般式(X)の $m10$ は0又は1が好ましく、 $R_{15}$ はアルキル基が好ましい。さらに $m10$ が0のときの好ましい化合物の例としては、テトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS) 等が挙げられ、 $m10$ が1のときの好ましい化合物の例としては以下の化合物が挙げられる。

【0059】

## 【化17】



## 【0060】

一般式(X)で表される化合物を併用する場合、前駆体の有機ケイ素化合物に対して1～50モル%の範囲で用いるのが好ましく、1～20モル%の範囲で用いるのがより好ましい。

## 【0061】

本発明において、ゾルーゲル反応混合物を塗布する際の支持体は特に限定され

ないが、好ましい例としてはガラス基板、金属基板、高分子フィルム、反射板等を挙げることができる。高分子フィルムとしては、TAC（トリアセチルセルローズ）等のセルロース系高分子フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）等のエステル系高分子フィルム、PTFE（ポリトリフルオロエチレン）等のフッ素系高分子フィルム、ポリイミドフィルム等が挙げられる。塗布方式は公知の方法でよく、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

#### 【0062】

有機ケイ素化合物前駆体を用いたゾルーゲル反応は、ゾルーゲル反応混合物を塗布した後、有機ケイ素化合物の有機部位が配向しながら進行する。ゾルーゲル組成物の配向を促進させるために、様々な手法を採用することができる。例えば、前述の支持体等に事前に配向処理を施すことができる。配向処理としては種々の一般的な方法を採用できるが、好ましくは各種ポリイミド系配向膜、ポリビニルアルコール系配向膜等の液晶配向層を支持体等の上に設け、ラビング等の配向処理を行う方法、支持体上のゾルーゲル組成物に磁場や電場等を印加する方法、加熱する方法等を用いることができる。

#### 【0063】

有機-無機ハイブリッド型プロトン交換膜の配向状態は、偏光顕微鏡により光学異方性を観察することにより確認することができる。通常、液晶分野において、液晶相と認識される相を示す配向状態であれば特に制限はないが、ネマチック相、スメクチックA相、スメクチックC相及びコレステリック相が好ましく、特に室温でスメクチックA相を示すことが好ましい。

#### 【0064】

支持体より剥離して得られる有機-無機ハイブリッド型プロトン交換膜の厚さは、10～500 $\mu$ mが好ましく、25～100 $\mu$ mが特に好ましい。

#### 【0065】

[3] 燃料電池

本発明の有機-無機ハイブリッド型プロトン交換膜を用いた燃料電池について説明する。図1は燃料電池電極膜複合体（以下「MEA」という）10の構成を示す。MEA10は、プロトン交換膜11と、それを挟んで対向するアノード電極12及びカソード電極13を備える。

#### 【0066】

アノード電極12とカソード電極13は、多孔質導電シート（例えばカーボンペーパー）12a、13aと触媒層12b、13bからなる。触媒層12b、13bは、白金粒子等の触媒金属を担持したカーボン粒子（例えばケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ等）をプロトン伝導材料（例えばナフィオン等）に分散させた分散物からなる。触媒層12b、13bをプロトン交換膜11に密着させるために、多孔質導電シート12a、13aに触媒層12b、13bを塗設したものを、プロトン交換膜11にホットプレス法（好ましくは120～130℃、2～100 kg/cm<sup>2</sup>）で圧着するか、適当な支持体に触媒層12b、13bを塗設したものを、プロトン交換膜11に転写しながら圧着した後、多孔質導電シート12a、13aで挟み込む方法を一般に用いる。

#### 【0067】

図2は燃料電池単セルの一例を示す。燃料電池はMEA10と、MEA10を挟持する一対のセパレータ21、22と、セパレータ21、22に取り付けられたステンレスネットからなる集電体17及びパッキン14とを有する。アノード極側のセパレータ21にはアノード極側開口部15が設けられ、カソード極側のセパレータ22にはカソード極側開口部16が設けられている。アノード極側開口部15からは、水素、アルコール類（メタノール等）等のガス燃料又はアルコール水溶液等の液体燃料が供給され、カソード極側開口部16からは、酸素ガス、空気等の酸化剤ガスが供給される。

#### 【0068】

##### 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0069】

##### 合成例1

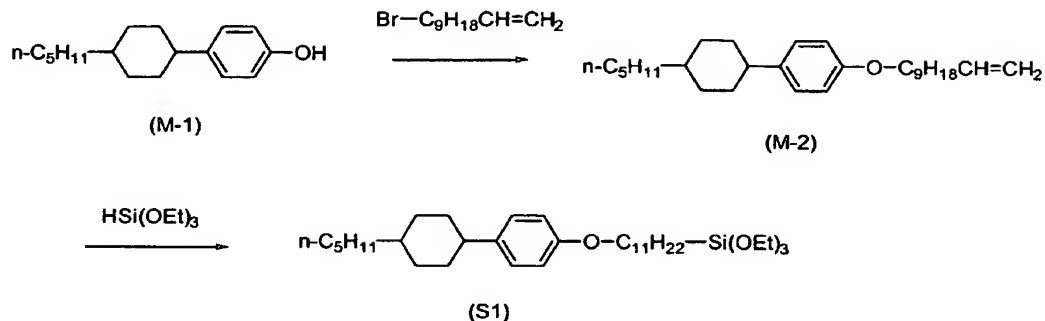
有機ケイ素化合物S-1、S-10及びS-13を以下のスキーム1～3に示す工程により合成した。

【0070】

(1) S-1の合成

(スキーム1)

【化18】



【0071】

(1-1) 中間体M-2の合成

p-(trans-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノール (M-1、関東化学 (株) 製) (24.6 g, 100 mmol) をDMF100 mlに溶解し、炭酸カリウム25 gを加え、80 °Cに加熱攪拌しながら、11-ブロモ-1-ウンデセン (24.5 g, 105 mmol) を10分間で滴下した。3時間加熱攪拌した後、反応混合物を300 mlの水に注ぎ、結晶を捕集した。得られた粗結晶をメタノールで再結晶し、36.4 gのM-2を得た。

【0072】

(1-2) S-1の合成

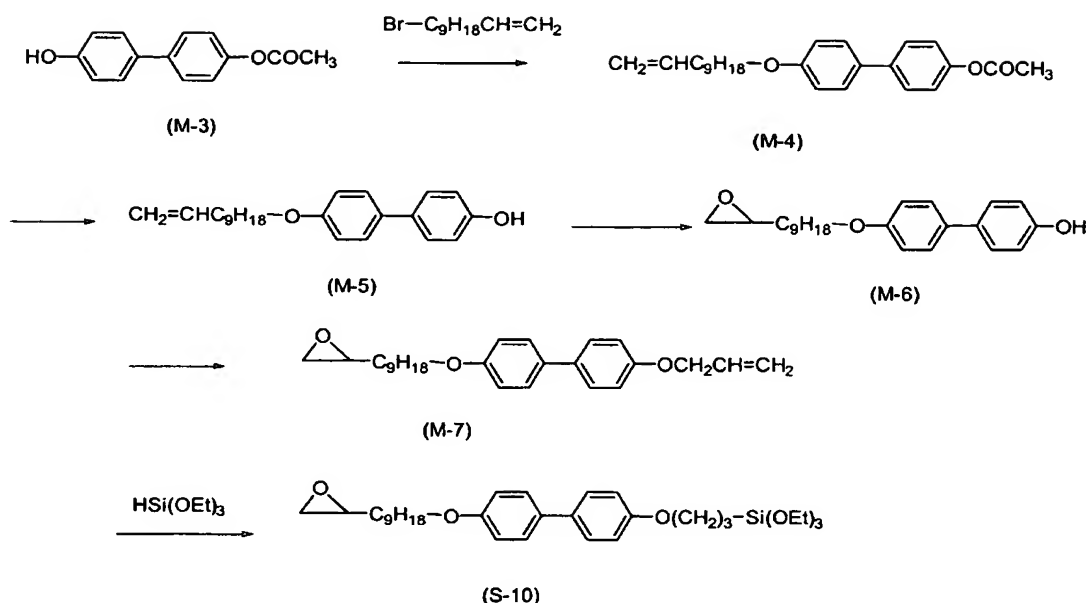
中間体M-2 (3.99 g, 10 mmol) とトリエトキシシラン (1.8 g, 11 mmol) を反応容器中でトルエンに溶解し、反応容器内を窒素置換した。反応液を80℃に保ち、塩化白金酸 (5 mg) を加え、3時間加熱した。反応混合物を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、1.1 gのS-1 (無色油状物) を得た。

【0073】

(2) S-10の合成

(スキーム2)

## 【化19】



## 【0074】

## (2-1) 中間体M-5の合成

4,4'-ジヒドロキシ-ビフェニルモノアセチル体 (M-3) (45.6 g, 200 mmol) をDMF1000 mlに溶解し、炭酸カリウム20 gを添加し、そこに11-ブromo-1-ウンデセン (47.2 g, 200 mmol) を滴下した。反応液を80℃で5時間加熱し、室温まで冷却した後、水に注ぎ、析出した結晶をろ集した。粗結晶を加熱したメタノールで洗浄、乾燥後、72 gのM-4を得た。M-4 (50.8 g, 133.5 mmol) をメタノール100 mlに分散させ、水酸化カリウム水溶液 (KOH12 g/水10 ml) を加え、40℃で1時間、80℃で20分間加熱した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過し、加熱したメタノールで洗浄、乾燥し44 gのM-5を得た。

## 【0075】

## (2-2) 中間体M-7の合成

M-5 (20.3 g, 60 mmol) を塩化メチレン400 mlに溶解し、0.5Mの炭酸水素ナトリウム水溶液120 mlを添加し、攪拌しながらm-クロロ過安息香酸(純度69%, 16.5 g, 66 mmol)を10分間で添加した。7時間攪拌した後、反応液に水と少量の亜硫酸水素ナトリウムを加え、水洗し、塩化メチレンを留去して粗結晶を得た。粗結晶を加熱したアセトニトリルで洗浄し、12 gのM-6を得た。次にM-6 (11 g, 31



mmol) をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、10 g の炭酸カリウムを加え、攪拌しながらヨウ化アリル (5.2 g, 31 mmol) を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、50℃で 1 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、析出した結晶をメタノールで再結晶し、12.1 g の M-7 を得た。

### 【0076】

#### (2-3) S-10 の合成

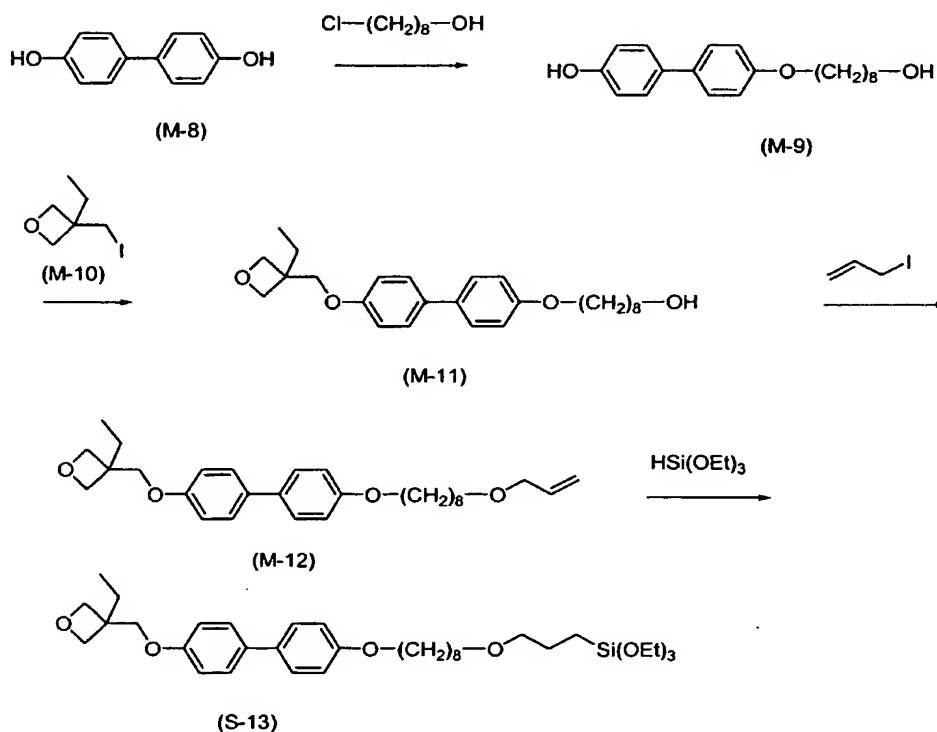
M-7 (5 g, 12.7 mmol) とトリエトキシシラン (3.13 g, 19.05 mmol) をトルエン 50 ml に溶解し、80℃、窒素気流中で塩化白金酸 10 mg を添加した。反応液を 80~90℃ に保ち 1 時間反応させた後、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、3.2 g の S-10 を得た。

### 【0077】

#### (3) S-13 の合成

(スキーム 3)

#### 【化20】



### 【0078】

#### (3-1) 中間体 M-11 の合成

4,4'-ジヒドロキシビフェニルM-8 (76.2 g, 410 mmol) をジメチルアセトアミド400 mlに溶解し、炭酸カリウム (42.2 g) とヨウ化カリウム (24.1 g) を加えたところに、8-クロロオクタノール (47.2 g, 287 mmol) を添加した。反応液を110℃で5時間攪拌し、室温に戻した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過した。得られた粗結晶をアセトニトリルで再結晶し、63.8 gのM-9を得た。得られたM-9 (10 g, 31.8 mmol) をジメチルアセトアミド40 mlに溶解し、炭酸カリウム (3.3 g) を添加し、50℃で攪拌しながら、ヨウ化物M-10 (7.42 g, 35 mmol) を滴下した。80℃で3時間反応を行った後、反応混合物を水に注ぎ、得られた粗結晶をアセトニトリルで2回再結晶し、11.7 gのM-11を得た。

#### 【0079】

##### (3-2) 中間体M-12の合成

M-11 (10 g, 24.2 mmol) を脱水テトラヒドロフランに溶解し、60℃に加温し、攪拌しながら水素化ナトリウム (60% in oil) (1.2 g, 30 mmol) を少しずつ添加すると発泡した。発泡が収まった後、ヨウ化アリル (5.4 g, 32.2 mmol) を5分間で滴下した。反応混合物を60℃で3時間攪拌した後、水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、カラムクロマトグラフィーにより精製したところ、10.6 gのM-12 (白色固体) を得た。

#### 【0080】

##### (3-3) S-13の合成

M-12 (10 g, 22 mmol) とトリエトキシシラン (10.9 g, 66 mmol) をトルエン50 mlに溶解し、80℃、窒素気流中で塩化白金酸100 mgをベンズニトリル3 mlに溶解した溶液を滴下した。反応液を80~90℃に保ち30分間反応させた後、反応混合物を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、5.2 gのS-13 (無色粘性液体) を得た。

#### 【0081】

#### 実施例 1

##### 1. プロトン交換膜の作製

##### (1) プロトン交換膜 (E-1) の作製

T-4 (1.94 g) をメタノール (6.2 g) に溶解し、30%過酸化水素水 (2 g) を添加し

た。混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRによりT-4の-SH基消失と-SO<sub>3</sub>H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-1) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で5日間安定であった。

#### 【 0 0 8 2 】

S-13 (0.4 g) を溶解した2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール(1.2 ml)の溶液に、SOL-1(1.1 g)及びキシレン(0.2 ml)を添加し、50℃で3時間加熱攪拌した。当該混合物をポリイミド膜 (ユーピレックス-75S、宇部興産 (株) 製) 上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ110 $\mu$ mの白色の膜を得た。偏光顕微鏡により光学異方性のある微細なドメインを確認した。これによりS-13のメソゲン部が一定方向に集積した集合体の集まりにより膜が構成されていることがわかった。

#### 【 0 0 8 3 】

##### (2) プロトン交換膜 (E-2) の作製

T-2(1.0 g)をメタノール(2.4 g)に溶解し、30%過酸化水素水(1.2 g)を添加した。混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRによりT-2の-SH基消失と-SO<sub>3</sub>H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-2) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で3日間安定であった。

#### 【 0 0 8 4 】

前駆体S-21 (0.455 g) を溶解したイソプロパノール(1 ml)溶液に、SOL-2(0.86 g)及びキシレン(0.2 ml)を添加し、50℃で2時間加熱攪拌した。当該混合物をポリイミド膜 (ユーピレックス-75S、宇部興産 (株) 製) 上に流延し、室温で24時間乾燥した後、固化した塗布物をポリイミド膜より剥離し、厚さ115 $\mu$ mの白色の膜を得た。偏光顕微鏡により光学異方性のあるドメインを確認した。これによりS-21のメソゲン部が一定方向に集積した集合体の集まりにより膜が構成されていることがわかった。

#### 【 0 0 8 5 】

##### (3) プロトン交換膜 (E-3) の作製

前駆体S-21 (0.455 g) を前駆体S-21(0.274 g)及び前駆体S-23(0.181 g)に代えた以外、(2)と同様の方法により厚さ108 $\mu$ mの白濁した膜 (E-3) を得た。

## 【0086】

## (4) プロトン交換膜 (E-4) の作製

T-5(1.6 g)をメタノール(4.7 g)に溶解し、30%過酸化水素水(2.05 g)を添加した。混合物を室温で24時間攪拌した後、NMRによりT-5の-SH基消失と-SO<sub>3</sub>H基の生成を確認した。このようにして調製したゾル (SOL-3) は無色透明であり、冷暗所 (5℃) で5日間安定であった。

## 【0087】

SOL-2 (0.86 g) をSOL-3 (0.90 g) に代えた以外、(2)と同様の方法により厚さ112 $\mu$ mの白濁した膜 (E-4) を得た。

## 【0088】

## (5) プロトン交換膜 (E-5) の作製

SOL-1 (1.1 g) をSOL-1 (0.5 g) 及びSOL-3 (0.5 g) に代えた以外、(1)と同様の方法により厚さ108 $\mu$ mの白濁した膜 (E-5) を得た。

## 【0089】

## (6) プロトン交換膜 (R-1) の作製

X-11(800 mg)とTEOS(200 mg)をエタノールに溶解し、25℃で2%塩酸水50 $\mu$ lを添加し、20分間攪拌した。この溶液にリン酸イソプロパノール溶液 (リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 500 mg) / イソプロパノール 1 ml) を添加し、25℃で30分間攪拌した後、テフロンシート上にアプリケータを用いて塗布した。室温で2時間静置後、50℃で2時間加熱し、さらに80℃で3時間加熱した。その後テフロンシートから剥がし、厚さ85 $\mu$ mの比較用の透明シート状固体 (R-1) を得た。

## 【0090】

## 2. メタノール水溶液に対する耐性

得られたプロトン交換膜 (E-1~5)、及び比較用のプロトン交換膜 (R-1) 及びナフィオン117 (デュポン社製) を直径13 mmの円形に打ち抜いたサンプルを、それぞれ10質量%メタノール水溶液 5 ml に、48時間浸漬した。本発明のプロトン交換膜 (E-1~5) は、ほとんど膨潤が見られず、浸漬前と形状及び強度の変化が見られなかった。それに対して比較サンプルR-1はヒビ割れが生じた。またメタノール水溶液に理論量の85質量%のリン酸が溶出した。ナフィオン117では、約7

0質量%の膨潤が見られ、膜の形状変化も観察された。以上から本発明のプロトン交換膜は、直接メタノール型燃料電池に使用する燃料のメタノール水溶液に対して、十分な耐性を有することがわかった。

【0091】

### 3. イオン伝導の測定

1で得られた本発明のプロトン伝導体 (E-1～E-5) と比較用サンプル (R-1) 及びナフィオン117を直径13 mmの円形に打ち抜き、2枚のステンレス板に挟み、交流インピーダンス法により、25℃、相対湿度95%におけるイオン伝導度を測定した。結果を表1に示す。

【0092】

【表1】

プロトン交換膜	イオン伝導度 $\times 10^{-3} \text{S/cm}$	備考
E-1	0.61	本発明
E-2	0.46	本発明
E-3	0.56	本発明
E-4	0.42	本発明
E-5	0.38	本発明
R-1	0.11	比較例
ナフィオン 117	6.8	比較例

【0093】

(結果)

本発明のプロトン交換膜は、ナフィオン117には及ばないものの、比較例の光学異方性を示さないハイブリッド膜 (R-1) に比べ、高いイオン伝導度を示すことがわかる。

【0094】

### 実施例 2

#### (1) 触媒膜の作製

白金担持カーボン (VulcanXC72に白金50 wt%が担持) 2gとナフィオン溶液 (

5%アルコール水溶液) 15 gを混合し、超音波分散器で30分間分散させた。分散物の平均粒子径は約500 nmであった。得られた分散物をカーボンペーパー (厚さ350  $\mu\text{m}$ ) 上に塗設し、乾燥した後、直径9 mmの円形に打ち抜いた。

【0095】

## (2) MEAの作製

実施例1で作製したプロトン交換膜 (E-1, E-2, E-3) 及びナフィオン117の両面に(1)で得られた触媒膜を塗布面がプロトン交換膜に接するように張り合わせ、120°C、50 kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスし、MEA-1~MEA-4を作製した。

【0096】

## (3) 燃料電池特性

(2)で得られたMEAを図2に示す燃料電池にセットし、アノード側開口部15に50質量%のメタノール水溶液を注入した。この時カソード側開口部16は大気と接するようにした。アノード電極12とカソード電極13間に、ガルバノスタットで5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流を通電し、この時のセル電圧を測定した。結果を表2に示す。

【0097】

【表2】

プロトン 交換膜	MEA	電池 C	端子電圧 (V) 経時変化			備考
			初期	0.5 時間後	1 時間後	
E-1	1	1	0.60	0.56	0.55	本発明
E-2	2	2	0.59	0.59	0.55	本発明
E-3	3	3	0.60	0.57	0.56	本発明
ナフィオン 117	4	4	0.68	0.44	0.38	比較例

【0098】

## (結果)

ナフィオン膜を用いたMEA-4により作製した電池C-4の初期電圧は高いものの、経時的に電圧が低下した。この経時的な電圧低下は、アノード電極側に供給された燃料のメタノールが、ナフィオン膜を通過してカソード電極側に漏れる、いわゆるメタノールクロスオーバー現象による。それに対し、本発明のプロトン交換

膜を用いたMEA-1~3により作製した電池C-1~3は電圧が安定していることがわかる。

### 【0099】

#### 【発明の効果】

以上より、本発明のプロトン交換膜は、メソゲンを含む有機分子鎖及びプロトン供与性基が、ケイ素酸素3次元架橋マトリックスに共有結合し、有機分子鎖の少なくとも一部が配向してなる集合体が形成されているので、室温でのイオン伝導度が高く、かつメタノール水溶液に対する耐性が高くメタノールクロスオーバーが低減されている。そのため、直接メタノール型燃料電池に用いた場合には、従来のプロトン交換膜より高い出力を得ることが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のプロトン交換膜を用いた触媒電極接合膜の構成を示す概略断面図である。

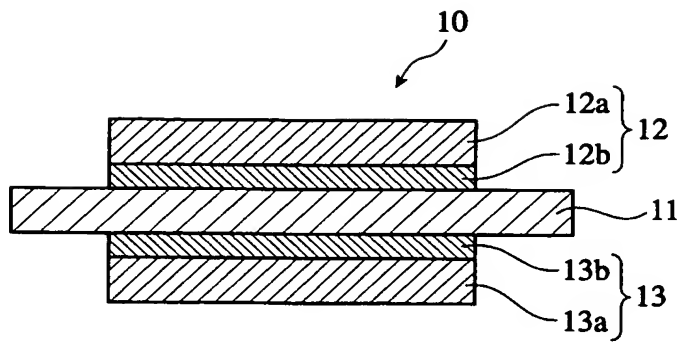
【図2】 本発明の燃料電池の構造の一例を示す概略断面図である。

#### 【符号の説明】

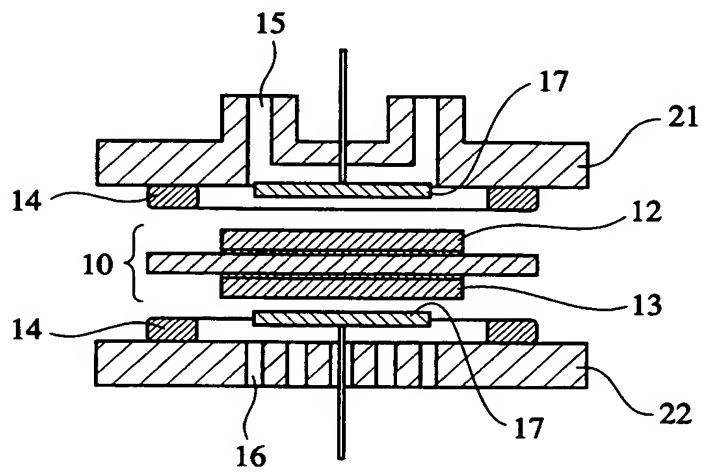
- 10・・・燃料電池電極膜複合体 (MEA)
- 11・・・プロトン交換膜
- 12・・・アノード電極
- 12a・・・アノード極多孔質導電シート
- 12b・・・アノード極触媒層
- 13・・・カソード電極
- 13a・・・カソード極多孔質導電シート
- 13b・・・カソード極触媒層
- 14・・・パッキン
- 15・・・カソード極側開口部
- 16・・・アノード極側開口部
- 17・・・集電体
- 21,22・・・セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン伝導度が高く、メタノールクロスオーバーが小さいプロトン交換膜、及び当該プロトン交換膜を用いた高出力の燃料電池を提供する。

【解決手段】 メソゲンを含む有機分子鎖及びプロトン供与性基を含む基が、ケイ素酸素 3 次元架橋マトリックスに共有結合した構造を有し、前記有機分子鎖の少なくとも一部が配向してなる集合体を含有することを特徴とするプロトン交換膜、及びそれを用いた燃料電池。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社